(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A) (11) 特許出版公開番号

特開平11-224938

(43)公開日 平成11年(1999)8月17日

(51) Int.CL®

鐵別記号

HO1L 27/108 21/8242 FΙ

H01L 27/10

621C

651

容査論求 未請求 請求項の数6 OL (全 15 頁)

(21)出願番号

特顏平10-339477

(22)出顧日

平成10年(1998)11月30日

(31) 優先権主張番号 特閣平9-333985

(32) 優先日

平9 (1997)12月4日

(33)優先格主張園

日本 (JP)

(71)出頭人 000005223

古士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番

(72) 発明者 内山 雄司

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番

1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 筑根 敦弘

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番

1号 含土通株式会社内

(74)代型人 弁理士 岡本 啓三

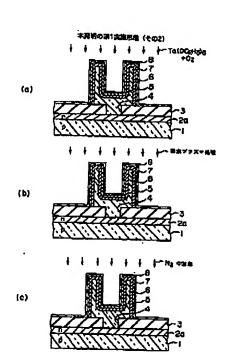
最終質に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

(57)【 契約】

【課題】本発明は、酸化物をキャパシタ誘電体膜とする 半導体記憶装置のM I M型キャパシタを形成する方法に 関し、電極と酸化物誘電体膜との反応を防止するととも に酸化タンタル膜から上下電極への酸素の拡散を阻止す ること.

【解決手段】半導体茘板1に接続される半導体膜5を形 成する工程と、タングステン含有ガスを用いて前記半導 体膜5と反応させて前記半導体膜5の表面に選択的にタ ングステン膜6よりなる下部電板を形成する工程と、窒 素ガス又は窒素含有ガスを用いて前記タングステン膜6 の表面を窒化して窒化タングステン膜7を形成する工程 と、前記窒化タングステン膜7上に酸素を含むキャパシ 夕誘電体膜8を形成する工程と、前記キャパシタ誘電体 膜8を酸素含有ガス中で加熱処理する工程と、前記キャ パシタ誘電体膜8上に導電膜9からなる上部電極を形成 する工程とを含む。



(2)

特開平11-224938

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板に接続される不純物含有の半 導体膜を形成する工程と、

タングステン含有ガスを用いて前記半導体膜と反応させて前記半導体膜の表面に選択的にタングステン膜よりなるキャパシタの下部電極を形成する工程と、

窒素ガス又は窒素含有ガスを用いて前記タングステン膜 の表面に窒化タングステン膜を形成する工程と、

前記室化タングステン膜上に酸素化合物よりなるキャパ シタ誘電体膜を形成する工程と、

前記キャパシタ誘電体膜を酸素含有ガス中で加熱処理する工程と、

前記キャパシタ誘電体膜上に導電膜からなる前記キャパシタの上部電極を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 半導体基板の不純物拡散領域と接続する 不純物含有の半導体膜と、

前記半導体膜上にキャパシタの下部電極として形成され たタングステン膜と、

前記タングステン膜上に形成された窒化タングステン膜 20 と、

前記室化タングステン膜上に形成された酸素を含むキャパシタ誘電体膜と、

前記キャパシタ誘電体膜上に形成された導電膜からなる 前記キャパシタの上部電極とを有することを特徴とする 半導体装置。

【前求項3】 不純物を導入したシリコン又はシリコン 化合物よりなる半導体膜を半導体基板に接続させて形成 する工程と、

還元ガスを含まない雰囲気内に高融点金属ハロゲン化物 ガスを導入して、該雰囲気内で前記半導体膜の表面に選 択的に高融点金属膜を形成する工程と、

前記高融点金属膜の表面を窒化して高融点金属窒化膜を形成する工程と、

4A族元素、5A族元素の酸化物誘電体膜を前記高融点 窒化膜の上に形成する工程と、

前記酸化物調電体膜を500℃以上の熱処理で結晶化する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項4】 前記半導体膜内の前記不純物の機度は、 1.5×10¹⁷ atoms/cm³以上であることを特徴とする 請求項3記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】 前記骸化物誘電体膜を結晶化する工程の前か後に、前記敵化物に酸索を補う工程を含むことを特徴とする請求項3記載の半導体装置の製造方法。

【 請求項6 】 前記半導体膜は、非晶質又は多結晶であることを特徴とする請求項3記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置及びその製造方法に関し、より詳しくは、高誘電率膜からなる MIM (Metal-Insulator-Metal)型キャパシタを有する半導体装置及びその製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】DRAM (Dynamic Randam Access Memory)のようなキャパシタを有する半導体記憶装置では、 素子の高集積化に伴い、キャパシタの微細化が望まれている。このため、キャパシタ絶縁膜として高誘電率を有 10 する材料、例えば、酸化タンタル(TazOs)等が用いられるようになっている。

【0003】キャパシタは下部電極と誘駆体膜(キャパシタ絶縁膜)と上部電極とで構成される。また、キャパシタの構造として、平板型のほか、集積度に優れたシリンダ型等がある。平板型のキャパシタは、例えば特開平2-226754号公報、特開平6-275776号公報や特開平3-136361号公報、特開平8-13928号公報に開示されている。

【0004】特開平2-226754号公報や特開平6-275776号公報に開示されているように、キャパシタの下部電極は半導体基板の不純物拡散領域と接続されるため、不純物拡散領域が浅く形成されるようになってくると、下部電極は半導体基板と同じ材料であるシリコン膜で形成されることが多くなっている。また、キャパシタがシリンダ型の場合に、下部電極を筒型形状にするための加工の容易性を考慮すると、下部電極の構成材料としてタングステン(W)は適当ではなく、殆どの場合ポリシリコンが用いられる。

【0005】さらに、キャパシタ絶縁膜として酸化タンタル膜を用いる場合には、酸化タンタル膜の膜質を改当するために酸化タンタル膜を加熱して再酸化する方法を採用することが行われる。また、下部電極としてポリシリコン膜を用いている場合、上記加熱の際にポリシリコン膜と酸化タンタル膜とが反応してキャパシタ絶緑膜のリーク電流が増大するおそれがある。また、ポリシリコン膜表面に誘電率が低い自然酸化膜が形成されて容量低下を引き起こすこともある。

【0006】特開平2-226754号公報では、リーク電流の増大や容量の低下を防止するために、下部電極と接する側のキャパシタ絶縁膜として高誘電率の材料である酸化タングステン(W2)膜を用いている。この場合、上部電極としてタングステン膜が用いられている。【0007】また、特開平6-275776号公報では、リーク電流を防止するために、酸化タンタル膜と接する上部電極として窒化タングステン(WN)膜が適用されている。この場合、下部電極としてポリシリコン膜が用いられており、ポリシリコン膜と酸化タンタル膜との間にシリコン酸化膜が介在している。

【0008】特開平3-136361号公報では、下部 50 電極及び上部電極としてともにタングステン膜が用いら

3

れている。この場合、半導体基板を構成するシリコンと 下部電極を構成するタングステン膜との反応を防止する ために、下部電極と半導体基板との間に還化タングステ ンを介在させている。

【0009】特開平8-139288号公報では、下部 電極としてアモルファスシリコンを用い、その下部電極 の上にタングステン膜、酸化タンタル誘電体膜を形成 し、さらに、酸化タンタル誘電体膜の上に窒化チタンよ りなる上部電極を形成し、これによりキャパシタを形成 することが記載されている。この場合のタングステン膜 10 の選択成長においては、タングステン・ハロゲン化ガス の他にシラン(Silla)ガスのような還元ガスを一緒に用 いる工程を含んでいる。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】ところで、特開平2-226754号公報に記載されているように、ポリシリ コン膜と酸化タンタル膜の間に酸化タングステン膜を介 在すると、酸化タングステン膜とポリシリコン膜の界面 のリーク電流が増えるおそれがある。

【0011】また、特開平2-275776号公報に記 20 載されているように、ポリシリコンよりなる下部電極と 酸化タンタル膜との間にシリコン酸化膜が介在すると、 キャパシタ全体としての容量が低下する原因となる。

【0012】また、酸化タンタル膜中の酸素がシリコン 酸化膜を通して下部電極のポリシリコン中に拡散する と、酸化タンタル膜が劣化したり、或いはシリコン酸化 膜やポリシリコン膜中のシリコンと酸化タンタル膜とが 反応してリーク電流が増加する原因になる。

【0013】また、特開平3-136361号公報に記 載されているように、下部電極、上部電極をタングステ ン膜から形成すると、シリンダ型などのように複雑な形 状をしたキャパシタを作成するには不適当である。

【0014】さらに、特開平8-139288号公報に 記載されているように、シリコンよりなる下部電極の上 にタングステン膜、酸化タンタル誘電体膜、窒化タンタ ル膜を形成してキャパシタを構成する場合には、酸化タ ンタル誘電体膜の結晶性改善のための加熱処理やタンタ ルの熱窒化処理など、500℃以上の熱処理を行うと、 その熱処理によってタングステン膜がシリサイド化して しまう。そして、タングステン膜がシリサイド化する と、タングステン膜中のシリコンと酸化タンタル誘電体 膜中の酸素とが反応して酸化タンタル誘電体膜とタング ステン膜の間に酸化シリコン (SiO₂) が生成されてしま う。その酸化シリコンは酸化タンタルに比べて誘電率が 低いので、キャパシタの容量を低下させてしまう。

【0015】そのような酸化シリコンの生成を防止する ために熱処理の温度を500℃未満と低くすることも考 えられるが、キャバシタ内のリーク電流を十分に抑制す る程度まで酸化タンタル誘電体膜の結晶性が改善されな

【0016】本発明の目的とするところは、上下電極と 酸化タンタル膜との反応を防止するとともに酸化誘電体 膜中の酸素の上下電極への拡散を阻止することができる 半導体装置及びその製造方法を提供するものである。 [0017]

【課題を解決するための手段】(1)上記した課題は、 図1~図3に例示するように、半導体基板1に接続され る半導体膜5を形成する工程と、タングステン合有ガス を用いて前記半導体膜5と反応させて前記半導体膜5の 表面に選択的にタングステン膜6よりなるキャパシタの 下部電極を形成する工程と、窒素ガス又は窒素含有ガス を用いて前記タングステン膜6の表面を螢化して螢化タ ングステン膜7を形成する工程と、前記鏡化タングステ ン膜7上に酸素を含むキャパシタ誘電体膜8を形成する 工程と、前記キャパシタ誘電体膜8を厳索含有ガス中で 加熱処理する工程と、前記キャパシタ誘電体膜8上に導 電膜9からなる前記キャパシタの上部電極を形成する工 程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法に よって解決される。

【0018】また、上記した半導体装置の製造方法にお いて、前記窒素含有ガスは、窒素、モノメチルヒドラジ ン、ジメチルヒドラジン或いはアンモニアガス又はそれ らのプラズマ化ガスであることを特徴とする。

【0019】また、上記した半導体装置の製造方法にお いて、前記窒化タングステン膜7を形成する工程の後 に、前記室化タングステン膜7を酸素ガス又は酸素含有 ガスに曝して前記箜化タングステン膜7中に酸素を含有 させることを特徴とする。

【0020】また、上記した半導体装置の製造方法にお いて、前記キャパシタ誘電体膜8は、酸化タンタルを含 む膜であることを特徴とする。

【0021】また、上記した半導体装置の製造方法にお いて、前記金属膜9は、前記キャパシタ誘電体膜8上の 窒化タングステン含有膜の単層、あるいは窒化タングス テン含有膜を含む多層からなることを特徴とする。

【0022】または、上記した課題は、図3に例示する ように、半導体基板1の不純物拡散領域2aと接続する 不純物含有の半導体膜5と、前記半導体膜5上にキャパ シタの下部電極として形成されたタングステン膜6と、

前記タングステン膜6上に形成された窒化タングステン 膜7と、前記堂化タングステン膜7上に形成された酸素 を合むキャパシタ誘電体膜8と、前記キャパシタ誘電体 膜8上に形成された導電膜からなる前記キャパシタの上 部電極9とを有することを特徴とする半導体装置によっ て解決される。

【0023】上記した課題は、不純物を含む半導体膜を 形成する工程と、前記半導体膜の上に高融点金属膜を形 成する工程と、前記高融点金属膜の上に宮融点金属宽化 膜を形成する工程と、前記高融点金属量化膜の上に酸化

50 膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装

質の製造方法によって解決される。

【0024】次に、上記した発明の作用について説明す

【0025】本発明においては、酸素を含むキャパシタ 誘電休膜と接する下部電極の導電膜として窒化タングス テン膜を形成している.

【0026】 窒化タングステン膜を形成する方法とし て、タングステン含有ガスと半導体とを反応させてタン グステン膜を形成し、さらにタングステン膜を登素に曝 す方法を採用する、

【0027】このような窒化タングステン膜は、下部電 極上に酸素を含むキャパシタ誘電体膜を形成した後にキ ャパシタ誘電体膜を加熱処理したときに、酸素に対する **阵壁層として機能する。このため、キャパシタ誘電体** 膜、例えば、酸化タンタル膜から周辺部への酸素の拡散 が抑制されるので、酸化タンタル膜中の酸素の量が確保 され、従って、その膜質が保持される。

【0028】また、キャパシタの下部電極の基体部分に 半導体膜を用いているので、キャパシタとしてシリンダ 型のような複雑な構造のものを比較的容易に作成するこ とができる。

【0029】これにより、複雑な構造のキャパシタを作 成することができるとともに、キャパシタ全体のリーク 電流を抑制することができる。

(2)上記した課題は、図12、図13に例示するよう に、不純物を導入したシリコン又はシリコン化合物より なる半導体膜13を半導体基板11に接続させて形成す る工程と、還元ガスを含まない雰囲気内に高融点金属ハ ロゲン化物ガスを導入して、該雰囲気内で前記半導体膜 13の表面に選択的に高融点金禺膜14を形成する工程 30 と、前記高融点金属膜14の表面を窒化して高融点金属 顕化膜15を形成する工程と、4A族元素又は5A族元 紫の酸化物誘電体膜16を前記高融点窒化膜15の上に 形成する工程と、前記酸化物誘電体膜16を500℃以 上の熱処理で結晶化する工程とを有することを特徴とす る半導体装置の製造方法によって解決される。

【0030】上記した半導体装置の製造方法において、 前記半導体膜13内の前記不純物の濃度は1.5×10 17 atoms/cm⁹以上であることを特徴とする。

【0031】また、上記した半導体装置の製造方法にお 40 いて、前記酸化物誘電体膜16を結晶化する工程の前か 後に、前記酸化物に酸素を補う工程を含むことを特徴と する。この場合、前記酸化物誘電体膜16への前記酸器 の補給は、酸素アラズマ又は紫外線オゾンの雰囲気中で 行ってもよい。

【0032】また、上記した半導体装置の製造方法にお いて、前記半導体膜13は、非品質又は多結品であるこ とを特徴とする。

【0033】また、上記した半導体装置の製造方法にお

ングステンガスであることを特徴とする。

【0034】また、上記した半導体装置の製造方法にお いて、前記高融点ハロゲン化物ガスは、希ガスをキャリ アガスとして前記雰囲気内に導入されることを特徴とす る。希ガスとてして、例えばヘリウム、アルゴンなどの 希ガスがある。

【0035】また、上記した半導体装置の製造方法にお いて、前記高融点ハロゲン化物ガスは窒素ガスをキャリ アガスとして前記雰囲気内に導入されることを特徴とす 10 る.

【0036】また、上記した半導体装置の製造方法にお いて、前記還元ガスはシリコン化合物ガスであることを 特徴とする。

【0037】上記した課題は、図21に例示するよう に、不純物を含む半導体膜を形成する工程と、前記半導 体膜の上に高融点金属膜を形成する工程と、前記高融点 金属膜の上に高融点金属窒化膜を形成する工程と、前記 高融点金属監化膜の上に金属膜を形成する工程とを有す ることを特徴とする半導体装置の製造方法によって回折 する。この場合、前記高融点金属膜はタングステン膜で あり、前記高融点金属窒化膜は窒化タングステン膜であ り、前配金属膜は、ルテニウムであってもよい。

【0038】次に、本発明の作用について説明する。 【0039】本発明は、不純物を含むシリコンよりなる 半導体膜の上に高融点金属膜を形成する場合に、シリコ ン化合物ガスのような還元ガスを含まない雰囲気中で高 融点金属ハロゲン化物ガスを用いるようにした。このよ うな方法で形成された高融点金属膜は、その後の500 ℃以上の加熱工程において、半導体膜の構成元素と反応 し舞くなり、高融点金属膜の半導体との化合物が生成さ

れない。その半導体膜に含まれる不純物含有濃度は、 1. 5×1017atoms/cm3 以上である。

【0040】したがって、高融点金属膜を壁化して得ら れた高融点窒化膜に半導体元素が含まれなくなるので、 その高融点金属窒化膜の上の酸化物誘電体膜の形成時又 はその後に500℃で加熱されても、高融点金属室化膜 と酸化物誘電体膜の間に低誘電率の酸化半導体膜、例え ば酸化シリコンの形成が防止される。

【0041】これにより、上部電極と下部電極の間の誘 軍率の低下が阻止され、キャパシタ容量の低下が防止さ

【0042】また、キャパシタ以外の構造において、そ のような高融点金属膜とその空化膜をシリコン膜とその 上の金属膜の間に形成することによって、高融点金属膜 とその窒化限はバリアメタルとなる。

[0043]

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態につ いて図面を参照しながら説明する。

(第1の実施の形態) 図1(a)~(c), 図2(a)~(c) いて、前記高融点金属ハロゲン化物ガスは、六フッ化タ 50 は本発明の第1の実施の形態に係るシリンダ型のキャバ

7

シタの作成方法について示す。断面図である。

· (.

【0044】図1(a) は、キャバシタの下部電極となるポリシリコン膜が加工形成された後の状態を示す。図1(a) に示すように、シリコン基板1の表層にソース拡散 領域2aが形成され、その上にシリコン酸化膜3が形成されている。ソース拡散領域2a上のシリコン酸化膜3にはコンタクトホール4が形成され、このコンタクトホール4を通してソース拡散領域2aと接続するように、下部電極となるポリシリコン膜5が形成されている。ボリシリコン膜5中にはn型不純物であるリンがドープさ 10れ、円筒状に加工されている。

【0045】円筒状のポリシリコン膜5は、例えば次のような工程で形成される。

【0046】シリコン酸化膜3の上に窒化シリコン膜Aを形成し、その上にPSG膜Bを形成する。その後に、PSG膜B、窒化シリコン膜Aに開口Hを形成する。ついでPSG膜Bの上面上と開口Hの内周及び底の上にポリシリコン膜5を形成する。そして、PSG膜Bの上面上のポリシリコン膜5を研磨によって除去した後にPSG膜Bを選択的に除去し、続いて窒化シリコン膜Aを選択的に除去する。これによって、ポリシリコン膜5は円筒形状になる。

【0047】このような状態で、まず、図1(b) に示すように、シリコン基板1を温度300℃に加熱し、流量100sccmのキャリアガスHe(ヘリウム)に流量2sccmの反応ガスWFs(六フッ化タングステン)ガスを含ませて流し、シリコン基板1の周辺のガス圧力を500mTorrに保持する。ポリシリコン膜5の表面にタングステン(W)膜6が選択形成される。

【0048】Si+WF₆ →W+SiF₆ この状態を120秒間保持し、膜厚10~20nmのタ ングステン膜6をCVD法により形成する。

【0049】次いで、タングステン膜6の表面に自然に形成された酸化膜を除去する処理(希HF処理1%30秒)し、ついで、水洗を行った後、図1(c)に示すように、シリコン基板1を温度500℃に加熱し、流量100sccmのジメチルヒドラジン(DMH)を流して、シリコン基板1の周辺のガス圧力を1Torrに保持する。タングステン膜6の表面が空化しはじめ、窒化タン 40グステン(WNr)が形成される。この状態を120秒間保持し、膜厚2~3nmのWNr 膜7を形成する。これらシリコン膜5、W膜6及びWNr 膜7により、下部電極101が構成される。

【0050】続いて、図2(a) に示すように、図1(c) のシリコン基板1を温度400℃に加熱し、流量0.1 m1/分のTa(OC: Hs)6 ガスと流量1s1mの Ozガスの混合ガスを流して、シリコン基板1の周辺のガス圧力を1Torrに保持する。この状態を適当な時間保持して、膜圧約8nmのTaeOs 関8をCVDは

により形成する。

【0052】このとき、Ta: Os 膜8の下側にWN: 膜7が存在し、WN: 膜7により酸素に対するバリア性を高めているので、Ta: Os 膜8から下方への酸素の拡散が防止される。従って、Ta: Os 膜8の膜質を良い状態のまま保持することができる。

【0053】次に、CVD成膜室内に置かれたシリコン 装板1を図3に示すように温度400℃に加熱し、流量 10sccmのWF6 ガスと流量5sccmのNH3 ガ スの混合ガスをCVD成膜室内に流し、シリコン基板1 の周辺のガス圧力を500mTorrに保持する。この 状態を適当な時間保持して、膜厚約50nmのWNz膜 9を形成する。

【0054】以上により、シリング型のキャパシタ103が完成する。

【0055】上記第1の実施の形態に係るキャパシタ103によれば、下部電極101の材料としてポリシリコン膜5を用いているので、シリンダ型のような複雑な形状のキャパシタ103を容易に作成することができる。【0056】また、酸化タンタル膜8に接してその上下にWN, 膜7,9を形成している。WN, 膜は酸素に対するパリア性を有しているので、酸化タンタル膜8からの酸素の拡散を防止することができる。また、酸化タンタル膜8の限質を良い状態のまま保持することができるので、酸化タンタル膜8を通して下部電極101と上部電極102の間に流れるキャパシタ103のリーク電流を抑制することができる。さらに、タングステン膜6の表面の酸化が防止されるので、キャパシタの容量の低下が防止される。

【0057】次に、タングステン膜6の表面を窒化した場合と窒化しない場合のそれぞれのTaz O6 膜8とタングステン膜6の界面の変化についての実験結果を示す。

【0058】図4は、ドープトアモルファスシリコン膜 5上に形成されたタングステン膜6の表面を空化せず に、タングステン膜6の上にTal O5 膜8を直に形成 した場合のそれらの膜の窒素、シリコン、酸素、タング ステン、タンタルの各元素分布を示している。それらの 膜の断面写真を図6と図7に示す。

Ozガスの混合ガスを流して、シリコン基板1の周辺の 【0059】一方、図5は、ドープトアモルファスシリガス圧力を1Torrに保持する。この状態を適当な時 コン膜5上に形成されたタングステン膜6の表面を窒化 間保持して、膜厚約8nmのTaz Os 膜8をCVD法 50 することにより、タングステン膜6の上にWNz 膜7を 9

介してTa: O: 膜8を形成した場合のそれらの多層膜の窒素、シリコン、酸素、タングステン、タンタルの各元素分布を示している。それらの膜の断面写真を図8と図9に示す。

【0060】Ta2 Os 膜8表面から下方への酸素分布について、図4の酸素分布は図5の酸素分布よりもなだらかに下降していることから、窒化タングステン膜7が酸素拡散を抑削していることが明らかになっている。なお、図4、図5において、タングステン膜よりも下側の酸素はシリコン膜表面の自然酸化膜を構成している。

【0061】なお、図4、図5の元紫分析に用いた試料は、それぞれ基板温度を350℃に設定したTa2 O5 膜8をN2 Oプラズマによって窒化し、750℃の温度で3分間、加熱したものを用いている。また、図4、図5の元素分析は、オージェ電子分光法による分析結果である。

【0062】次に、キャパシタの下部電極となるタングステン膜の表面を窒化した場合と窒化しない場合のそれぞれのキャパシタのリーク電流を調べた。図10は、タングステン膜の表面を窒化した場合のキャパシタのリー20ク電流と印加電圧の関係を示し、図11は、タングステン膜の表面を窒化しない場合のキャパシタのリーク電流と印加電圧の関係を示している。

【0063】図10、図11から明らかなように、タングステン膜とTa2 O5 膜の間に壁化タングステン膜が存在するキャパシタのリーク電流は、窒化タングステン膜が存在しないキャパシタのリーク電流よりも小さいことがわかる。

【0064】これらの実験によれば、本実施形態のキャパシタのTaiOs 誘電体膜の膜質は向上し、しかもキ30ャパシタのリーク電流が低減することが明らかになる。【0065】なお、上記実施の形態では、酸化タンタル膜8に接するバリア性を有する上部電極102としてWN、膜9を用いているが、上部電極の形成前に既にTaiOs 膜の再酸化が行われているので、上部電極102としてWN、膜9よりもバリア性の低いタングステン膜や窒化チタン(TiN)膜又はプラチナ(Pt)を用いることもできる。

【0066】また、図1 (c) の工程において、タングステン膜を窒化するために、ジメチルヒドラジンを用いて 40 いるが、ジメチルヒドラジンの代わりに、モノメチルヒドラジン・登幸。アンモニア等を用いることもできる。また、実施の形態ではこの反応ガスを熱により活性化しているが、これらをプラズマ化により活性化してもよい。

【0067】さらに、上記した例では、タングステン膜 より、コンタクト 6の表面の酸化膜を除去した後にそのタングステン膜6 と接続するキャルの表面を窒化してWN・膜7を成長したが、タングステン膜0078】次にを被覆してシリコ を被覆してシリコ 基板1を大気に曝さない場合には、タングステン膜6の 50 23を形成する。

表面の酸化膜除去の処理が不要になる。

【0068】また、本発明の酸化タンタル膜8に接する パリアメタル膜7、9を下部電極101と上部電極10 2の両方に適用しているが、これに限らず、いずれか一 方のみでもよい。

10

(第2の実施の形態)図12は本発明の第2の実施の形態に係るシリンダ型のキャバシタの作成方法について示す断面図である。

【0069】第2の実施の形態において、第1の実施の 10 形態と異なるところは、第1の実施の形態では、上部電 極102をWN、膜9から構成しているのに対して、第 2の実施の形態では、図2(c) に示す処理を終えた後 に、バリアメタルとしてTatOs 膜8の上に薄いWN 、 膜9 aを形成した後に、WN、膜9 aの上にタングス テン、窒化チタン、チタンなどの金属膜10を形成した 点である。

【0070】したがって、上部電極を多層構造とする場合でも、WN: 膜9aによって酸素バリア性を確保してTa: Os 膜8からの酸素の抜けを防止できる。

【0071】なお、上記第2の実施の形態では、下部電 極101a及び上部電極102aの両方にバリアメタル 膜を形成しているが、下部電極101aのみにバリアメ タル膜を形成してもよい。

【0072】また、下部電極101aとしてポリシリコン膜5の表面にTiN膜とTiNO膜を順に形成してこれらを酸素パリア膜として用いてもよい。さらに、上部電極102aとして、酸化タンタル膜8の上にTiNO膜とTiN膜の2層の膜を形成してもよい。

(第3の実施の形態)図13は、本発明の第3の実施の 形態に係るDRAMのキャパシタ部分について示す断面 図であり、上記のキャパシタをDRAMに適用した例で ある。

【0073】図13を参照しながら、以下にDRAMの作成方法について説明する。

【0074】まず、LOCOS法により、シリコン基板 1の案子分離領域に部分的にシリコン酸化膜12を形成 する。

【0075】次いで、シリコン酸化膜からなるゲート酸化膜20を熱酸化により形成したのち、ポリシリコン膜を形成し、パターニングしてゲート電極21を形成する

【0076】次に、全面にシリコン酸化膜3を形成した 後、パターニングしてソース拡放領域2a上にコンタク トホール4を形成する。

【0077】次いで、第1の実施の形態で述べた方法により、コンタクトホール4を通してソース拡散領域2aと接続するキャパシタ103を形成する。

【0078】次に、CVD法により、キャパシタ103 を被覆してシリコン酸化胶やPSG膜等からなる絶縁膜 23を形成する。

11

【0079】その後、通常の工程を経て、本発明のキャパシタを備えたDRAMが形成される。

【0080】上記第3の実施の形態に係るキャパシタ1 03を備えたDRAMによれば、第1の実施の形態のキャパシタを備えているので、酸化タンタル膜8を通して下部電極101と上部電極102の間に流れるキャパシタ103のリーク電流を抑制することができる。

【0081】これにより、DRAMの高密度化を図ることができるとともに、省電力化を図り、信頼度の高いデータの記憶を行うことができる。

【0082】なお、上記第1及び第2の実施の形態では、n型のソース拡散領域2aに接続するキャパシタ103に適用しているが、p型のソース拡散領域に接続するキャパシタに適用することもできる。この場合には、下部電極のポリシリコン膜にはp型の不純物が導入される。

【0083】また、上記実施の形態ではキャパシタ誘電体膜の材料として酸化タンタルを用いているが、TiO2、Nb2Os、ZrO2を用いることもできる。

(第4の実施の形態)図14、図15は、本発明の第4 20 の実施の形態に係るMIM(metal insulatormetal) 構 造のキャパシタの製造工程を示す断面図である。

【0084】まず、図14(a)に示すように、n型のシリコン装板11の表面にキャパシタ形成領域を囲むフィールド酸化膜(絶縁版)12を形成する。このフィールド酸化膜12は、例えば窒化シリコンのマスクを使用する選択酸化法によって形成される。

【0085】キャパシタ形成領域の下のシリコン基板1 1には、図5に示したように、燐又は砒素を導入した不 純物拡散層2aを予め形成しておいてもよい。

【0086】続いて、図14(b)に示すように、不純物として機又は砒素がドープされた非晶質シリコン膜13を気相成長法(CVD法)によって50mの膜厚に形成する。その不純物濃度は1. 5×10^{17} atoms/cm³ ~1 $\times10^{22}$ atoms/cm³ の範囲、例えば1. 4×10^{21} atoms/cm² とする。

【0087】非晶質シリコン膜13はシラン(SiH4)が スを使用して成長され、また、そのシランガスには、n 型不純物用のソースガスであるアルシン(AsH3)又はホ スフィン(PH3)が混合される。

【0088】なお、図14(b)に示す非品質シリコン膜 13は、フォトリソグラフィー法によりパターニングされてキャパシタ形成領域及びその周辺のフィールド酸化 膜2の上に残した状態を示している。

【0089】次に、図14(c) に示すように、下地のシリコンによる還元反応を利用して、非品質シリコン膜13の露出面上にタングステン膜14を70mm未満(例えば10mm)の厚さに選択成長する。タングステン膜14は、六フッ化タングステン(MF6)ガスを用いてCVD法によって成長する。このタングステン膜14を成長す50

る雰囲気には成長ガスである Wisとキャリアガスとなる アルゴン (Ar) を導入するだけであって還元ガスである シランガスは導入しない。

12

【0090】その後に、タングステン膜14の表面を登案雰囲気に関し、シリコン基板11の温度を500℃~850℃に設定することにより、タングステン膜14の表面を登化して窒化タングステン(WN)膜15を成長する。この場合の窒素雰囲気の圧力を約107cmに設定する。その窒化処理は、タングステン膜10の表面の酸化を防止するために形成されるものである。なお、窒素雰囲気に導入されるガスとしては例えば窒素、アンモニア、メチルヒドラジンがある。

【0091】次に、図15(a) に示すように、成長ガスとしてTa(OC2h5)5 (ペンタエトキシタンタル)を用いて、窒化タングステン膜15及びフィールド酸化膜12の上に酸化タンタル (TaxO5) 膜16を成長する。その後に、高速加熱処理 (rapid thermal anealing) によってTaxOs 膜16の結晶性を改善する。この場合の高速加熱処理の温度と処理時間は、500℃~900℃の範囲(例えば750℃)で180秒間の加熱とする。この時、タングステン膜14がシリサイド化するような反応は起こらない。

【0092】続いて、酸素プラズマ又は酸素含有ガスプラズマの酸化雰囲気にTa206 膜16を啜して酸素欠損を補う、Ta206 膜16への酸素補給の処理は、例えば酸化雰囲気中に酸素ガスを200sccmの流量で導入し、基板温度を300℃~500℃の範囲(例えば350℃)とし、プラズマ領域に加える高周波パワーを300Wとして、Ta208 膜16を酸素雰囲気に吸す時間を約3分間と30 する。

【0093】なお、上記したTa2Os 膜16の高速加熱処理とTa2Os 膜16への酸素補償処理の工程を逆にしてもよい。

【0095】なお、箜化チタン膜17をパターニングする後に、TazOs 膜16をパターニングする工程を省略してもよい。

【0096】これにより、タングステン膜14及び窒化タングステン膜15を下部電極、TaxOs 膜16を誘電体膜、窒化チタン膜17を上部電極としたMIM型のキャパシタの基本構造が完成する。以上の複数の工程での主要なパラメータとその条件を表1に示す。

[0097]

(8)

特開平11-224938

【表1】

腐	プロセス	パラメータ	1
-	DASIE		本発明の条件
		ドープ賞	1.5E17以上
2	選択W成膜	成膜ガス	キャリアガスとWF6のみ
3	笠化	温度	500℃ELE
4	Ta205	-	
5 (6)	RTA	温度	200℃以上
6 (5)	Ozプラズマ		

【0098】さらに、気化したTEOS (テトラエトキ 室化チタン膜17を覆う酸化シリコンよりなる層間絶縁 膜18を形成する. 続いて、図15(c) に示すように、 層間絶縁膜膜18をフォトリソグラフィーによりパター ニングしてフィールド酸化膜12上にある窒化チタン膜 17の一部を露出させる開口部18aを形成する。

13

【0099】その後に、層間絶縁膜18の上に配線19 を形成する。その配線19の一部は、開口部18aを通 して窒化チタン膜17に接続される。その配線19は、 下からチタン、 窒化チタンの順に積層した第1の二層構 造膜19aと、この上に形成されるアルミニウム膜と銅 20 合金からなる第2の二層構造膜19bから形成されてい

【0100】以上のような工程によってシリコン基板1 1上にキャパシタを形成する工程が終了する。

【0101】なお、タングステン膜14の代わりにタン タル、チタン、モリブデン、コバルトのような高融点金 **馬膜を用いてよい。これらの高融点金属膜を形成する際** のソースガスは、高融点金属のハロゲン化物ガス、例え ばTaCls 、TiCla 、MoFa、CoFa等を使用するが、高融点 金属を形成する際にはシリコン化合物ガスを用いない。 また、高融点金属ハロゲン化物ガスを導入するキャリア ガスは、アルゴンに限るものではなく、ヘリウム、窒素 などの不活性ガスを用いてもよい。

【0102】また、高融点金属膜の下のシリコン膜13 としては上記した非晶質に限るものではなく、多結晶で あっても単結晶であってもよい。さらに、シリコン膜1 3の代わりに炭素含有シリコンのようなシリコン系半導 体膜を用いてもよい。

【0103】さらに、誘電体膜としてはTazOs に限るも のではなく、4A族元素酸化物 (例えば、TiO₂)、5A 40 族元素酸化物(例えば、NbOs)を用いてもよい。

【0104】ところで、上記したように、非晶質シリコ ン膜13の不純物濃度を1.5×1017atoms/cm³以上 にするとともに、成長ガスにシランを加えずにタングス テン膜14を形成したところ、その後の工程における熱 処理、即ちタングステン膜14の表面の窒化時の熱又は TatOs 膜16の酸化処理時の熱によってタングステン膜 14がその下のシリコン膜13と反応せず、これにより タングステン膜14はシリサイド化されなかった。

【0105】例えば、1. 4×10²¹ atoms/cm³の砒素*50

*又は燐の濃度を有する非晶質シリコン膜を形成し、その シシラン)を反応ガスとしてプラズマCVD法によって 10 上にタングステン膜を形成した後に、減圧雰囲気中で基 板温度を750℃に設定してタングステン膜と非晶質シ リコン膜を30分間加熱して試料1を形成した。この試 科1をXRD (X-ray diffraction) スペクトラム測定 したところ、図16に示すように、タングステンシリサ イドを示す角度28にはビークが存在しなかった。

14

【0106】これに対して、従来のように、1.5×1 017atoms/cm³ 未満の砒累又は燐の不純物濃度を有する 非晶質シリコン膜の上にタングステン膜を形成した後 に、減圧雰囲気中でタングステン膜と非晶質シリコン膜 を750℃で30分間加熱して試料2を形成した。この 試料2をXRDスペクトラム測定したところ、図17に 示すように、タングステンシリサイドを示す角度20に はピークが存在し、(002)面と(101)面と(1 03) 面の面方位を有するタングステンシリサイド (W Si)の存在が確認された。

【0107】なお、試料1、2でのタングステン膜は、 WFa ガスとアルゴンガスを用いて形成したものを用い ている.

【0108】次に、本実施形態のように、シランガスを 使用せずにWF 6 ガスとキャリアガスのみを反応室内に 導入する条件で、CVD法によってタングステン膜を非 晶質シリコン膜の上に形成した後に、減圧雰囲気中でタ ングステン膜と非晶質シリコン膜を750℃で30分間 加熱した。これにより得られた試料3をXRDスペクト ラム測定したところ、図18に示すように、タングステ ンシリサイドを示す角度20にはピークが存在しなかっ た。

【0109】次に、従来のように、SiHaガスとWFs ガ スとアルゴンガスを反応室内に導入する条件で、CVD 法によりタングステン膜を非晶質シリコン膜の上に形成 した後に、減圧雰囲気中でタングステン膜と非晶質シリ コン膜を基板温度750℃で30分間加熱した。これに より得られた試料4をXRDスペクトラム測定したとこ ろ、図19に示すように、タングステンシリサイドを示 す角度 2θ にはピークが存在し、(101)面と(11 0)面と(103)面の面方位を有するタングステンシ リサイド(WSi)の存在が確認された。

【0110】なお、試料3、4における非品質シリコン 膜の不純物温度は1. 4×10²¹ atoms/cm²とした。 【0111】ところで、試料1~4では、非品質シリコ

15

ン膜の上にタングステン膜を形成したが、タングステン のような高融点金属膜を用いても同じような結果が得ら

【0112】なお、上記したキャパシタ及びその形成方 法はDRAMなどの揮発性半導体装置に用いられる。ま た、本実施形態のように、1.5×10¹ 7 atoms/cm³ 以上の不純物濃度のシリコン膜の上に還元性ガスを導入 せずにCVD法により形成された高融点金属膜は、その 上に形成される別の金属膜とシリコン膜の間でバリアメ 10 テン膜14に供給されることを阻止することになる。 タルとして利用することもできる。

【0113】シリコン膜の上でのタングステンシリサイ ドの発生は、以下に述べるように、タングステン膜の加 **熱温度とシリコン膜の不純物濃度に影響される。**

【0114】まず、タングステン膜は、燐濃度1×10 ²⁰ atoms/cm³の不純物含有非晶質シリコン (DASI) 膜の上に形成され、その後に、タングステン膜と非晶質 シリコン敗は30秒間、400℃、600℃、800℃ の基板温度の条件で加熱される。 タングステン膜の下の 状態をXRDスペクトラム解析法によって測定すると、 図20に示すように、加熱温度400℃と600℃では タングステンシリサイド (WSi) を示す角度2θのピー クがみられなかった。しかし、800℃の加熱温度では WSiを示すピークが存在した。

【0115】次に、タングステン膜は、燐濃度5×10 ²⁰ atoms/cm³の不純物含有非晶質シリコン (DASI) 膜の上に形成され、その後に、タングステン膜と非晶質 シリコン既は30秒間、400℃、600℃、800℃ の基板温度の条件で加熱される。タングステン膜の下の 状態をXRDスペクトラム解析法によって測定すると、 図21に示すように、加熱温度400℃と600℃では タングステンシリサイド (WSi) を示す角度2θのビー クがみられなかった。しかし、800℃の加熱温度では WSiを示すピークが存在した。

【0116】さらに、タングステン膜は、燐濃度1×1 0²¹ atoms/cm³の不純物含有非晶質シリコン (DAS 1)膜の上に形成され、その後に、タングステン膜と非 品質シリコン膜は30秒間、400℃、600℃、80 ○℃の基板温度の条件で加熱される。タングステン膜の 下の状態をXRDスペクトラム解析法によって測定する と、図22に示すように、加熱温度400℃、600 ℃、800℃のいずれもタングステンシリサイド(WS i)を示す角皮200ピークがみられなかった。

(第5の実施の形態)図23は、本発明の第5実施形態 のキャパシタを示す断面図である。

【0117】図23に示すように、ルテニウム金属膜3 OはTa20s 脱16と壁化タングステン膜15の間に形成

【0118】TazOs 膜16をルテニウム金属膜30の上 に形成する際に、酸素がルテニウム金属膜30を透過し 50 る。

て窒化タングステン膜15に供給される。もし、窒化タ 膜の代わりにタンタル、チタン、モリブデン、コバルト ----ングステン膜1-5が存在しない場合には、タングステン 膜14を透過したシリコンは酸素と反応する。この結 果、酸化シリコンがタングステン膜14の上に形成され ることになる.

16

【0119】本実施形態では、窒化タングステン膜(高 融点窒化膜)15とタングステン膜(高融点膜)14が シリコン膜13とルテニウム金属膜30の間に形成され ているので、窒化タングステン膜15は酸素がタングス

【0120】還元ガスを有しない雰囲気の中で、1.5 ×10¹⁷ atoms/cm³又はそれ以上の不純物濃度を有する シリコン膜の上に形成されるタングステン膜 14は、パ リアメタルとして使用される。そして、窒化タングステ 膜15もバリアメタルとして使用される。

【0121】なお、上記した各実施形態において、タン グステン膜の上の窒化タングステン膜をCVD法によっ て形成してもよい。

[0122]

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、酸素 を含むキャパシタ誘電体膜と接する下部電極の陰壁導電 膜として窒化タングステン膜を形成しているので、キャ パシタ誘電体膜から周辺部への酸素の拡散を抑制してそ の膜質が保持される。

【0123】また、キャバシタの下部電極の基体部分に 半導体膜を用いているので、キャパシタとしてシリンダ 型のような複雑な構造のものを作成することができる。 【0124】これにより、複雑な構造のキャパシタを作 成することができるとともに、キャパシタ全体のリーク 電流を抑制することができる。

【0125】また、別の本発明によれば、1.5×10 17atoms/cm² 以上の不純物を含むシリコンよりなる半導 体膜の上に高融点金属膜を形成する場合に、シリコン化 合物ガスのような遺元ガスを含まない雰囲気中で高融点 金属ハロゲン化物ガスを用いるようにしたので、その後 の500℃以上の加熱工程において、半導体膜の構成元 紫と高融点金属膜との反応が防止され、高融点金属膜の 表面で半導体の酸化物の形成を防止できる。この結果、 上部電極と下部電極の間の誘電率の低下を阻止し、キャ 40 パシタ容量の低下を防止できる。

【0126】また、高融点金属膜と高融点金属窒化膜 を、シリコン膜とその上の金属膜の間に形成することに よって、バリアメタルとして利用することができる。 【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a)~(c)は、本発明の第1実施形態に係 るキャパシタの作成工程を示す断面図(その1)であ

【図2】図2(a)~(c)は、本発明の第1実施形態に係 るキャパシタの作成工程を示す断面図(その2)であ

【図3】図3は、本発明の第1の実施の形態に係るキャー・【図17】図17は、一従来のキャパシタの製造工程にお パシタの作成方法について示す断面図(その3)であ

【図4】図4は、従来のキャパシタにおいて、タングス テン膜の表面を窒化せずに、タングステン膜の上にTa 2 Os 膜を道に形成した場合のそれらの膜中の構成元素 の膜厚方向の分布図である。

【図5】図5は、本発明の第1実施形態のキャパシタに おいて、タングステン膜の表面を酸化して、タングステ ン膜の上に窒化タングステン膜を介してTaz Os 膜を 10 形成した場合のそれらの膜中の構成元素の膜厚方向の分 布図である。

【図6】図6は、従来のキャパシタを構成する膜の断面 写真である。

【図7】図7は、図6を模式化した図面である。

【図8】図8は、本発明の第1実施形態のキャパシタを 構成する膜の断面写真である。

【図9】図9は、図8を模式化した図面である。

【図10】図10は、本発明の第1実施形態に係るキャ バシタのリーク電流と印加電圧の関係を示す図である。 【図11】図11は、従来のキャパシタのリーク電流と 印加電圧の関係を示す図である。

【図12】図12は、本発明の第2実施形態に係るキャ パシタの作成工程を示す断面図である。

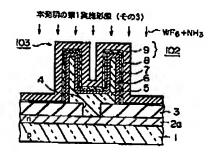
【図13】図13は、本発明の第3実施形態に係るDR AMのキャパシタの部分を示す断面図である。

【図14】図14(a)~(c) は、本発明の第4実施形態・ に係るキャパシタの作成工程を示す断面図(その1)で

【図15】図15(a)~(c)は、本発明の第4実施形態 30 に係るキャパシタの作成工程を示す断面図(その2)で ある。

【図16】図16は、本発明の第4実施形態のキャパシ タの製造工程において、高い不純物濃度のシリコン膜の 上に形成したタングステン膜とシリコン膜の加熱後のX RDスペクトラムである。

【図3】



いて、低い不執物濃度のシリコン膜の上に形成したタン グステン膜とシリコン膜の加熱後のXRDスペクトラム である。

【図18】図18は、本発明の第4実施形態のキャパシ タの製造工程において、シランを用いずに成長したタン グステン膜とその下のシリコン膜の加熱後のXRDスペ クトラムである。

【図19】図19は、従来のキャパシタの製造工程にお いて、シランを用いて成長したタングステン脱とその下 のシリコン膜の加熱後のXRDスペクトラムである。

【図20】図20は、本発明のキャパシタの製造工程に おいて、1×1020 atoms/cm2の不純物濃度を有するシ リコン膜とタングステン膜形成後の加熱温度によるタン グステンシリサイドの発生を示す図である。

【図21】図21は、本発明のキャパシタの製造工程に おいて、5×10²⁰ atoms/cm³の不純物濃度を有するシ リコン膜とタングステン膜形成後の加熱温度によるタン グステンシリサイドの発生を示す図である。

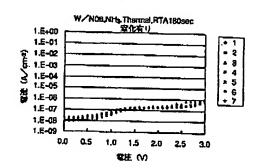
【図22】図22は、本発明のキャパシタの製造工程に おいて、1×10²¹ atoms/cm³の不純物濃度を有するシ リコン膜とタングステン膜形成後の加熱温度によるタン グステンシリサイドの発生を示す図である。

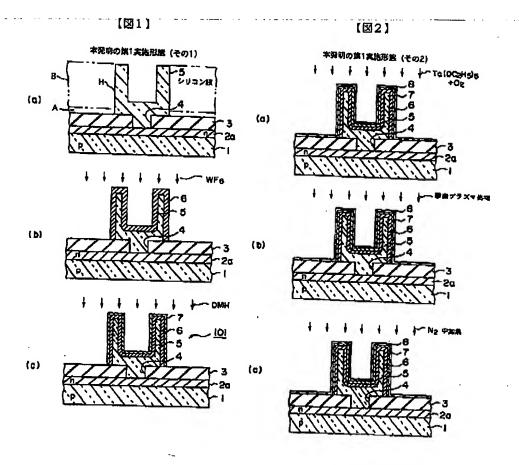
【図23】図23は、本発明の第5実施形態のキャパシ タを示す断面図である。

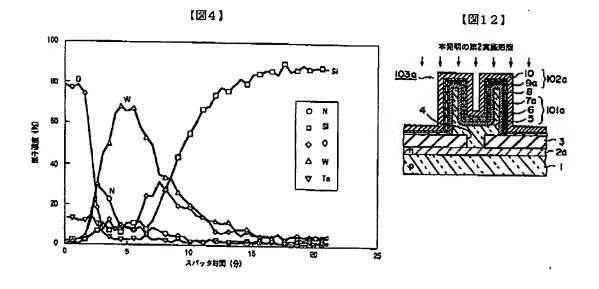
【符号の説明】

1…シリコン基板、2a…ソース拡散領域、26…ドレ イン拡散領域、3…絶縁膜、4…コンタクトホール、5 …ポリシリコン膜、6…タングステン膜、7,9…窒化 タングステン膜 (パリアメタル膜)、8…酸化タンタル 膜、101, 101a…下部電極、102, 102a… 上部電極、103, 103 a…キャパシタ、11…シリ コン基板(半導体基板)、12…フィールド酸化膜、1 3…シリコン膜、14…タングステン膜、15…窒化タ ングステン膜、16…TazOs 膜、17…窒化チタン膜、 18…層間絶縁膜、30…ルテニウム金属膜。

【図10】

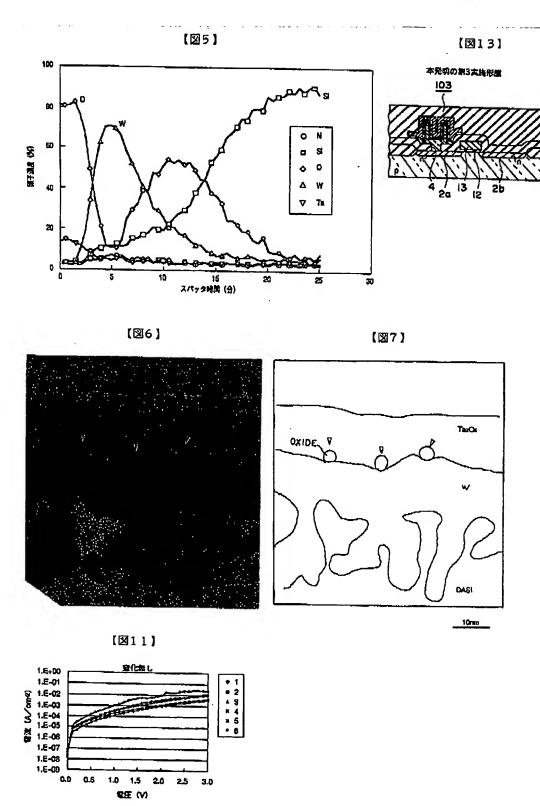






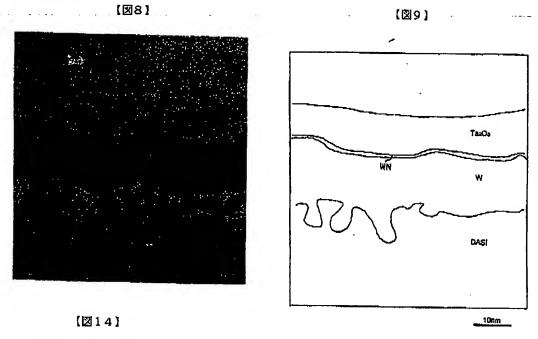
(12)

特開平11-224938



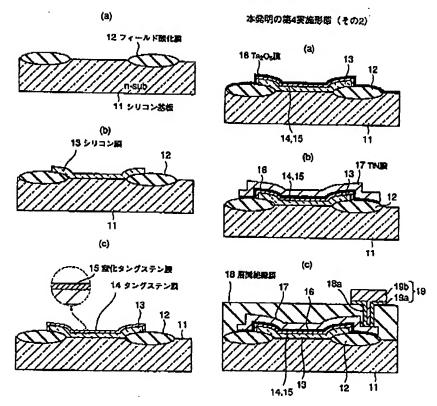
(13)

特開平11-224938



本発明の第4実施形態(その1)

【図1.5】



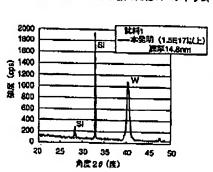
(14)

特開平11-224938

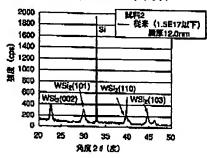
【図16】

【図17】

本発明の第4実施形態のシリコン不純物連度 に依存するダングステン膜のXRDスペクトラム



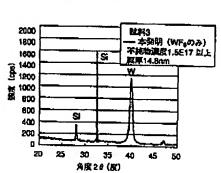
従来技術のシリコン不純物に依存する タングステン讃のXRDスペクトラム



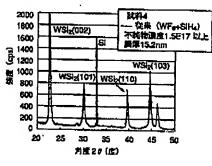
[図18]

【図19】

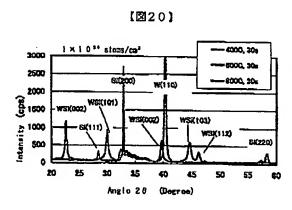
本紀甲の第4実施形態のタングステン膜成長法に 依存するW膜とSi膜のXRDスペクトラム

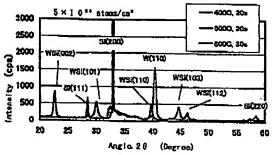


従来のタングステン膜成長法に 依存するW膜とSi膜のXRDスペクトラム



【図21】



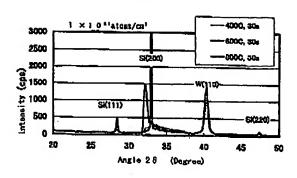


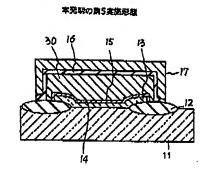
(15)

特開平11-224938

【图22】

【図2.3.】





フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 寿哉 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番 1号 富士通株式会社内

(72)発明者 助川 孝江 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番 1号 富士通株式会社内